

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-099827

(43)Date of publication of application : 23.04.1993

(51)Int.Cl.

G01N 5/02

(21)Application number : 03-264603

(71)Applicant : NIPPON TELEGR & TELEPH CORP <NTT>

(22)Date of filing : 14.10.1991

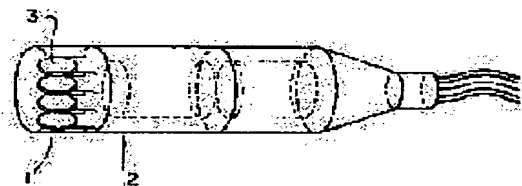
(72)Inventor : YOKOYAMA KENJI
EBISAWA FUMIHIRO

(54) MULTHEAD TYPE CHEMICAL SENSOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To make the title sensor display high selectivity for an odor substance by comprising a plurality of heads each provided with an organic thin film adsorbing the odor substance selectively and by determining the odor substance from a change in the natural frequency of each head.

CONSTITUTION: A sensor is composed of a multihead element 1 and an oscillation circuit 2, and the head element 1 is constructed, for instance, of four heads 3. This sensor is designed for detecting and measuring quantitatively a number of chemical substances at the same time, and therefore the circuit 2 for exclusive use is connected to each of the heads 3 of the head element 1. When the sensor is designed not for simultaneous detection, but for detecting a number of chemical substances sequentially by one kind, it can be constructed so that necessary heads 3 in large numbers are connected to one circuit 2 through a selector switch and that only the head 3 specified can be connected to the circuit 2 by changeover of the switch.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.03.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 11.08.2000

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-99827

(43)公開日 平成5年(1993)4月23日

(51)Int.Cl.⁵

G 0 1 N 5/02

識別記号

庁内整理番号

A 7172-2J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全 8 頁)

(21)出願番号 特願平3-264603

(22)出願日 平成3年(1991)10月14日

(71)出願人 000004226

日本電信電話株式会社

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号

(72)発明者 横山 健児

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(72)発明者 海老沢 文博

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

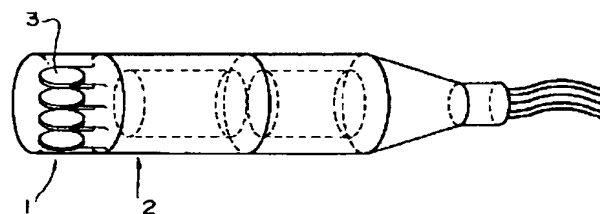
(74)代理人 弁理士 谷 義一 (外1名)

(54)【発明の名称】 マルチヘッド型化学センサ

(57)【要約】

【目的】 多数のにおい物質に対して高選択性を発揮する有機高分子薄膜を装備したマルチヘッド型化学センサを提供することにある。

【構成】 有機薄膜はポリイオン系高分子化合物、アクリル系高分子化合物、メタクリル系高分子化合物、アロマティックビニル系高分子化合物、アリファティックビニルまたはビニリデン系高分子化合物、ヘテロサイクリックビニル系高分子化合物、ビニルアセタール系高分子化合物、ポリエーテル系高分子化合物、ポリアミド系高分子化合物、ポリエステル系高分子化合物、ハロゲン系高分子化合物、シリコン系高分子化合物、およびセルロース系高分子化合物からなる群より選択される少なくとも2つの高分子化合物の混合物または前記群より選択される少なくとも2つの高分子化合物を含む共重合体である。高分子化合物の選択は主成分分析法により設計されたものである。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 多数個の水晶振動子および表面弾性波素子のうち少なくとも一方の表面に電極を介して、において物質を選択的に吸着する有機薄膜を設けてなるヘッドを複数個含み、個々のヘッドの固有振動数の変化からにおいて物質を判定するマルチヘッド型化学センサにおいて、前記有機薄膜がポリイオン系高分子化合物、アクリル系高分子化合物、メタクリル系高分子化合物、アロマティックビニル系高分子化合物、アリファティックビニルまたはビニリデン系高分子化合物、ヘテロサイクリックビニル系高分子化合物、ビニルアセタール系高分子化合物、ポリエーテル系高分子化合物、ポリアミド系高分子化合物、ポリエステル系高分子化合物、ハロゲン系高分子化合物、シリコン系高分子化合物、およびセルロース系高分子化合物からなる群より選択される少なくとも2つの高分子化合物の混合物または前記群より選択される少なくとも2つの高分子化合物を含む共重合体であり、かつ前記高分子化合物の選択は主成分分析法により設計されたものであることを特徴とするマルチヘッド型化学センサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は実時間で複数の化学物質、例えばにおいて物質を識別するマルチヘッド型化学センサに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来のガスセンサとしては、接触燃焼式ガスセンサ、気体電動式ガスセンサ、固体電解質式ガスセンサ、電気化学式ガスセンサ、半導体式ガスセンサ、熱線型半導体式ガスセンサ（以上、例えば大森豊明編、フジテクノシステム、センサー実用事典（1986）233ページ）、電解効果トランジスタ（FET）式ガスセンサ（例えばアイ、ルンドストローム（I. Lundstrom）、アプライド、フィジックス、レター、（Appl. Phys. Lett.）26巻2号（1975）55ページ）、吸着効果トランジスタ（AET）式ガスセンサ（例えば高田義ら、センサ技術4巻13号（1984）39ページ）、ショットキー接合式ガスセンサ（例えば外村昭一郎ら、日本化学会誌10号（1980）1585ページ）、オルガスタ式ガスセンサ（例えば、新コスモス電気株式会社、工業用定置式ガス検知警報装置総合カタログ）、表面弾性波素子（SAW）式ガスセンサ（例えばジェイ、ダブリュウ、グレイト（J. W. Grate）ら、米国海軍研究所報告 NR L-MR-6024、Abs. No. 753528、1987）、光ファイバー式ガスセンサ（例えば、イココウジ（Iko Koji）ら特開昭63-第158440号公報）、蛍光測定式ガスセンサ（例えば、ビー、エル、ハウエンシュテイン（B. L. Hauenstein）ら、欧州特許EP259951号）、光導波路式ガ

スセンサ（例えば、アール、アール、スマーデズスキイ（R. R. Smardzewski）ら、タランタ（Talanta）35巻2号（1988）95ページ）、表面プラズモン式ガスセンサ（例えばカワタ サトシ（Kawata Satoshi）ら、光学、16巻10号（1987）438ページ）などがある。

【0003】 しかし、これらガスセンサはいずれも一般的に活性な低分子のみを検出するもので、匂い物質に代表されるような不活性高分子量分子を選択的に検出することはできない。

【0004】 そこで最近になって、匂い物質のような分子を検出する必要性に応えるために種々の方法が検討されている。例えば、脳波を利用したセンサ（呼吸同期刺激法）（外池光男、電子技術総合研究所研究報告、863号（1986））、植物組織を利用したセンサ（松岡英明、フレグランスジャーナル、86巻（1987）37ページ）、金属酸化半導体を利用したセンサ（フクイ キヨシ（Fukui Kiyoshi）、特開平2-第134552号公報）、生体膜モデルであるリポゾームを利用したセンサ（ノムラ（T. Nomura）ら、バイオケミストリー（Biochemistry）、26巻（1987）6141ページ）、有機半導体ダイオードセンサ（マインハード（J. E. Meinhard）、米国特許第3428892号（1969））、導電性高分子を利用したセンサ（フィリップ（N. Philip）ら、センサ アンド アクチュエーター（Sensor and Actuator）、20巻（1989）287ページ）、有機物（合成二分子膜）、有機顔料などへの分子吸着を利用したセンサ（吸着量を水晶振動子やSAWデバイスによって検出するセンサ）（オカハタ ヨシオ（Okahata Yoshio）ら、ラングミュア（Langmuir）、3巻（1987）1171ページ、クロサワシゲル（Kurosawa Shigeru）ら、アナリティカル ケミストリー（Analytical Chemistry）、62巻（1990）353ページ）などが報告されている。

【0005】 しかし、これらセンサにおいては各ガス状物質に対する選択性がなく、各物質の種類を認識できないという問題点を有している。

【0006】 そこで、センサの検出部を多数個設け、その応答のパターン化によりガス状物質の種類を認識しようとする方法が注目を集めている。この方法は人間の匂い認識機構（嗅覚）、すなわちアクロス・ファイバーパターン説を模倣したものであり、各センサの応答をパターン化し、ニューラルネットなどのデータ処理により化学物質の認識能を向上しようとしている。センサヘッド部での化学物質検出法の種類により、次の3方法が報告されている。それは1）化学物質吸着による半導体の伝導度変化（例として、カネヤス マサヨシ（Kaney

asu masayoshi), IEEE トランザクション コンポーネント ハイブリッドマニファクチャー テクノロジー (IEEE Transactions Components, Hybrids and Manufacturing Technology)、CHMT-10巻(1987)267ページ)、2) 薄膜被覆を有する水晶振動子への化学物質吸着(例として、ナカモト タカミチ(Nakamoto Takamichi)、センサ アンド アクチュエータ(Sensor and Actuators)、B1巻(1990)473ページ)、および3) 薄膜被覆を有する表面弾性波素子(SAW)への化学物質吸着(例えば、スーザン、エル、ローズペルソン(Susan L. Rose-Pehrsson)ら、アナリティカルケミストリー(Analytical Chemistry)60巻(1988)2801ページ)である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかし、認識すべきにおい物質が多数になると、それらのおい物質に対して、高選択性を発揮するための最適なセンサヘッドの数、採用する高分子の種類、その組み合わせなど多数の要素が複雑に絡み合い、通常の方法ではセンサヘッド設計が困難になるという問題点がでてきた。さらに、従来は吸着用高分子として官能基の種類が比較的少ないホモポリマを用いてきたが、さらに多数の特異吸着を行うために一つの高分子に多数の官能基を含ませることができ混合体や共重合体が必要になってきた。

【0008】従来の水晶振動子やSAWデバイスのマルチヘッドを検出部とした化学物質センサは本質的にはジェチレングリコール、フタル酸ジオクチルのような有機膜を単独に用いた化学センサであり、その膜設計は行われていない。選択は経験に頼っているのが現状であった。

【0009】本発明の目的は、多数のおい物質に対して高選択性を発揮するマルチヘッド型化学センサを提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、本発明のマルチヘッド型化学センサは多数個の水晶振動子および表面弾性波素子のうち少なくとも一方の表面に電極を介して、おい物質を選択的に吸着する有機薄膜を設けてなるヘッドを複数個含み、個々のヘッドの固有振動数の変化からおい物質を判定するマルチヘッド型化学センサにおいて、前記有機薄膜がポリイオン系高分子化合物、アクリル系高分子化合物、メタクリル系高分子化合物、アロマティックビニル系高分子化合物、アリファティックビニルまたはビニリデン系高分子化合物、ヘテロサイクリックビニル系高分子化合物、ビニルアセタール系高分子化合物、ポリエーテル系高分子化合物、ポリアミド系高分子化合物、ポリエステル系高

分子化合物、ハロゲン系高分子化合物、シリコン系高分子化合物、およびセルロース系高分子化合物からなる群より選択される少なくとも2つの高分子化合物の混合物または前記群より選択される少なくとも2つの高分子化合物を含む共重合体であり、かつ前記高分子化合物の選択は主成分分析法により設計されたものであることを特徴とする。

【0011】

【作用】本発明においては、多数の官能基を有する高分子化合物の混合物または高分子共重合体を例えば水晶振動子の被覆材料として用いてセンサヘッドを構成し、かつおい物質と特異的に吸着する上記高分子化合物の選択を多量解析法である主成分分析法を用いて設計したものであるため、センサヘッドを十分に有効活用できることから、多数のおい物質に対して高選択性を発揮する。

【0012】

【実施例】以下、図面を参照して本発明の一実施例を詳細に説明する。

【0013】図1は本発明のマルチヘッド型化学センサの要部の構成を示す概略斜視図であり、図2は、図1に示したセンサのヘッド部の構成を示す概略断面図である。図1において、符号1はマルチヘッド部、2は発振回路である。この例のマルチヘッド部1は4つのヘッド3から構成されている。このマルチヘッド型化学センサは、同時に多数の化学物質を定量的に検出・測定するためのものであるため、このためマルチヘッド部1のヘッド3にはそれぞれ専用の発振回路2が接続されている。

【0014】なお、同時検出を目的とすることなく、多数の化学物質を1種類ずつ順次検出するためのマルチヘッド型化学センサの場合には、必要な多数のヘッド3を1つの発振回路2に切替スイッチを介して接続し、スイッチの切替により特定のヘッド3のみを発振回路2に接続できるように構成することができる。

【0015】この例のヘッド3は、図2に示すようにそれぞれ水晶振動子4と、この水晶振動子4の両面の特定領域に真空蒸着法などの通常の薄膜堆積法により形成された下地電極5と、この下地電極5を覆うように水晶振動子4の両面にディッピング法により有機高分子薄膜6とから構成されている。例えば、下地電極5の面積を 0.2 cm^2 とし、薄膜6の膜厚を $0.39\sim 0.65\text{ }\mu\text{m}$ の範囲とすることがきる。この高分子膜厚においては下地電極の種類による影響は観測されなかった。水晶振動子4はATカット10MHz基本波振動のものである。例えば、1ngの化学物質が有機高分子薄膜6に吸着した場合、水晶振動子4により発振する発振回路2の振動数が $1\text{ Hz}/\text{cm}^2$ だけ減少する。この周波数変化から化学物質の吸着量を評価できる。

【0016】[実施例1] 被覆高分子設計のために8種類の汎用高分子材料として、化1:ポリエチレン(P

E), 化2: ポリ(2, 6-ジメチル-p-フェニレン
オキシド) (PPO), 化3: ポリカプロラクトン (P
CL), 化4: ポリ(1, 4-ブチレンアジペート)
(PBA), 化5: ポリ(エチレンサクシネート) (P
ES), 化6: フェノキシ樹脂 (PR), 化7: ポリカ
ーボネート (PC), および化8: ポリスルホン (P
S) を水晶振動子に被覆し、表1に示す一般的な合成香
料37種の周波数変化による応答を図1および図2に示
した本発明のマルチヘッド型化学センサで観察した。

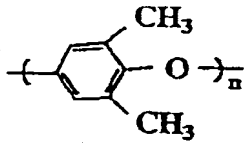
【0017】

【化1】



【0018】

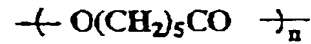
【化2】



10

* 【0019】

【化3】



【0020】

【化4】



【0021】

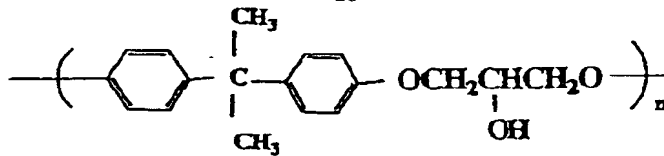
【化5】



【0022】

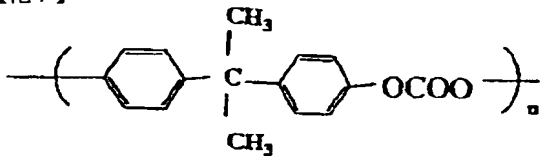
【化6】

*20



【0023】

【化7】

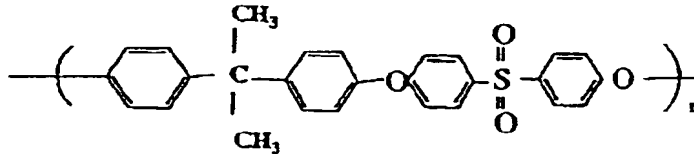


30

※ 【0024】

【化8】

※



【0025】

【表1】

合 成 香 料

アニス ノート	(1) アニスアルデヒド (2) アネトール
アルデヒド ノート	(3) アルデヒド C7 (4) アルデヒド C8 (5) アルデヒド C9 (6) アルデヒド C11 (7) アルデヒド C12 (ラウリック) (8) アルデヒド C12 (MNA)
バルサム ノート	(9) シンナミルアセテート (10) メチルシンナメート (11) アミルサリシレート (12) イソブチルサリシレート
シトラス ノート	(13) シトラール (14) シトロネール (15) シトロネリルアセテート
スパイシー ノート	(16) シンナミックアルデヒド (17) オイゲノール (18) メチルオイゲノール
リーフ (グリーン) ノート	(19) フェニルプロピルアルコール
フレッシュ ノート	(20) ネロール
フローラル ノート	(21) リナロール (22) テルピネオール (23) フェニルエチルジメチルカルビノール (PEDC) (24) PEDC アセテート
フルーティ ノート	(25) アミルアセテート
ジャジャーン ノート	(26) ベンジルアセテート (27) ベンジルフォーマート (28) ベンジルプロピオネート
ラベンダー ノート	(29) テルピニルアセテート
オレンジ (ピール) ノート	(30) リナリルアセテート
ローズ ノート	(31) デラニルアセテート (32) シトロネール (33) デラニオール
ローズ (花弁) ノート	(34) フェニルエチルアルコール (35) フェニルエチルアセテート
ローズ (フルーティ) ノート	(36) デラニルフォーマート (37) デラニルブチレート

【0026】 応答値としては香料を濾紙の先端部にしみこませ (約5~10mg)、それを150ccのガラス容器に入れたときの同じガラス容器に設置されたマルチヘッドセンサのおよそ6分後の周波数変化の値を用いた。

【0027】 次に、この8ヘッドセンサ応答の最大値に 40

よって規格化した値を変数として、におい物質37種データの主成分分析を行った。その主成分負荷量 (主成分と各変数との相関係数) を表2に示す。

【0028】

【表2】

9
センサヘッドにおい物質応答における主成分負荷量

10

変数名	成分 1	成分 2	成分 3	成分 4	成分 5
P E	0.7761	-0.1598	-0.5003	-0.1686	-0.1681
P P O	0.5042	-0.3778	0.6770	0.0099	0.3458
P C L	-0.2192	0.6259	-0.4324	0.5225	0.3108
P B A	0.0904	0.9126	0.0929	-0.2406	0.0186
P E S	-0.0804	0.7294	0.6117	0.0681	-0.2127
P R	0.6183	0.3194	-0.3760	-0.5502	0.1925
P C	0.8712	0.1312	0.3403	0.2558	0.0196
P S	0.9547	0.1216	-0.0744	0.1292	-0.1369
固有値	2.9721	2.0590	1.5411	0.7489	0.3462
固有値の数	2.9721	5.0311	6.5721	7.3211	7.6673
寄与率 (%)	37.151	25.737	19.263	9.362	4.328
累積寄与率 (%)	37.151	62.888	82.152	91.513	95.841
カイ 2 乗値	210.460	166.886	72.860	72.860	37.349
(自由度)	(35)	(27)	(20)	(14)	(9)
有意確率	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

【0029】意味ある主成分は累積寄与率を91.5%で4個となり、このセンサの役割は8ヘッドではなく成分1~4の4ヘッドで再現できることを示している。

【0030】ここで各々の成分の高分子は主成分負荷量の絶対値が大きな高分子より構成されていることから、これら高分子の混合体または共重合体をヘッドとして用いると、4ヘッドで8ヘッドと同様な応答を示すと考えられた。

【0031】そこで各成分において大きな主成分負荷量をもつ高分子、成分1ではP S、P C、P E、P R、成分2ではポリエステル類のP C L、P B A、P E S、成分3ではP P O、P E S、P E、成分4ではP C L、P Rの混合体を4種作製し、4つの水晶振動子にそれぞれの混合体をディッピング法あるいはスピコート法で厚さ1~2μmに被覆し、4ヘッドにおいセンサに装備し、表1に示した合成香料37種の周波数変化を図1および図2に示したマルチヘッド化学センサで観察した。応答値としては香料を濾紙の先端部にしみこませ(約5~10mg)、それを150ccのガラス容器にいったときの同じガラス容器に設置されたマルチヘッドセンサのおよそ6分後の周波数変化の値を用いた。

【0032】4ヘッドセンサによる応答を最大変化量によって規格化したパターンをウォード法を用いてクラスター分析した結果を図3に示す。一方、図4は比較データであり、高分子としてホモポリマを最適設計なしで用いた8ヘッドセンサによるものである。これらの結果は両者のにおい成分に対する選択認識能が同等であることを示し、主成分分析によって最適設計された高分子の混

合体を用いることで、それぞれの水晶振動子のデータを十分に活用し、無駄の無いセンサヘッドを構成することができた。この技術により、さらに高選択性のセンサヘッドが構成できる。以上の結果は混合体ではなく共重合体でもほぼ同様であった。

【0033】これらの設計は多数の各種において対して適用可能であり、多数の高分子の組み合わせから最適化できる。

【0034】なお、上記実施例では、ヘッド部に水晶振動子を用いたが、ヘッド部として表面弾性波素子を好適に用いることもできる。

【0035】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、センサヘッドを最大限に有効活用できるヘッド構成により、選択認識可能な香料の数を飛躍的に増やすことができ、多方面への応用展開が図れる。例えば、コーヒーなどの倉庫管理における品質管理、香料を使用した製品の最終検査、また環境汚染物質の監視などへの有効利用が期待される。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のマルチヘッド型化学センサのマルチヘッド部の構成を示す概略斜視図である。

【図2】図1に示したマルチヘッド型化学センサのヘッドの構成を示す概略断面図である。

【図3】主成分分析によって設計された混合体を有する4ヘッドセンサによる各種におい物質の応答パターンをウォード法によってクラスター分析した結果を示す図である。

11

【図4】汎用高分子を有する8ヘッドセンサによる各種
におい物質の応答パターンをワード法によってクラス
ター分析した結果を示す図である。

【符号の説明】

1 マルチヘッド部

* 2 発振回路

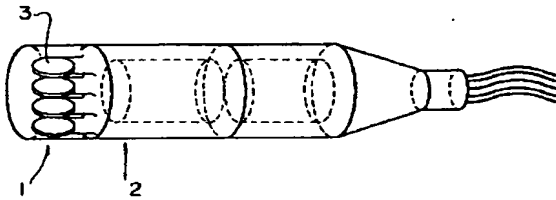
3 ヘッド

4 水晶振動子

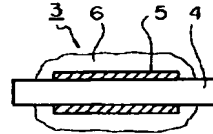
5 下地電極

* 6 有機高分子薄膜

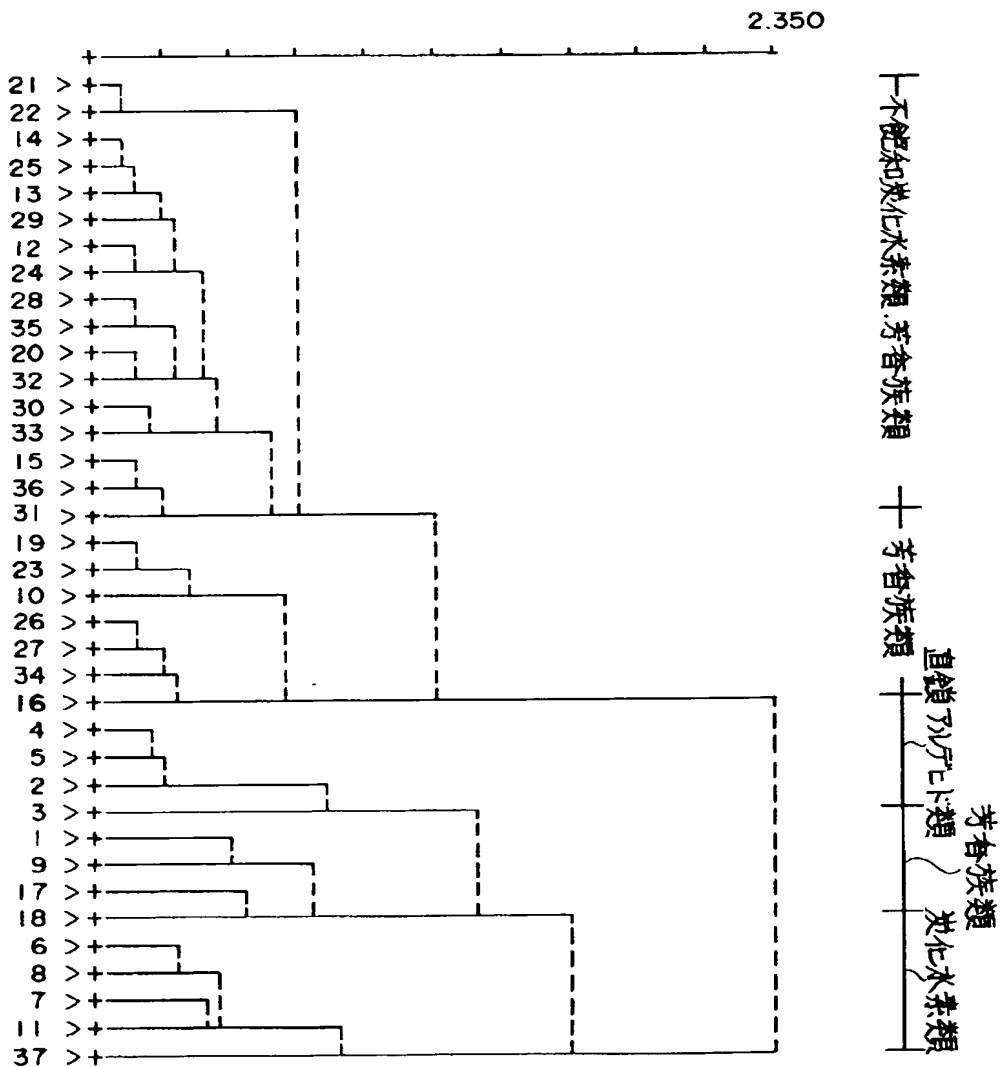
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

